

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-115980

(43)Date of publication of application : 15.04.2004

(51)Int.Cl.

D21H 13/14

D04H 1/54

D21H 27/00

H01M 2/16

H01M 10/40

(21)Application number : 2002-284748

(71)Applicant : JAPAN VILENE CO LTD

(22)Date of filing : 30.09.2002

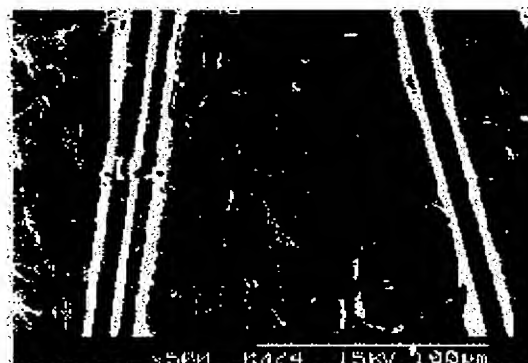
(72)Inventor : TAKASE TOSHIKI  
TANAKA MASANAO

## (54) NON-WOVEN FABRIC AND SEPARATOR FOR LITHIUM-ION SECONDARY BATTERY

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a non-woven fabric containing very fine fibers and excellent in mechanical strength, and a separator for a lithium ion secondary battery, excellent in mechanical strength and shut down performance.

SOLUTION: This non-woven fabric consists mainly of very fine fibers having  $\leq 4 \mu\text{m}$  fiber diameter and consisting of two kinds of resin components, and the mass percent of the fine fibers of a low melting temperature resin component having a lower melting point based on the total of the very fine fibers is  $>75\%$  and  $\leq 95\%$ . The low melting point resin component is melted and adhered. It is preferable that the low melting point resin component consists of a polyethylene-based resin and the high melting point resin component having a higher melting point than that of the low melting point resin component consists of a polypropylene-based resin or a polymethylpentene-based resin. The separator for the lithium ion secondary battery consists of the non-woven fabric.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

11.07.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application  
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of extinction of right]



(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-115980

(P2004-115980A)

(43) 公開日 平成16年4月15日(2004.4.15)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>

F 1

テーマコード (参考)

D 2 1 H 13/14

D 2 1 H 13/14

4 L 0 4 7

D 0 4 H 1/54

D 0 4 H 1/54

A 4 L 0 5 5

D 2 1 H 27/00

D 0 4 H 1/54

C 5 H 0 2 1

H 0 1 M 2/16

D 2 1 H 27/00

Z 5 H 0 2 9

H 0 1 M 10/40

H 0 1 M 2/16

P

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2002-284748 (P2002-284748)

(22) 出願日

平成14年9月30日(2002.9.30)

(71) 出願人 000229542

日本バイリーン株式会社

東京都千代田区外神田2丁目14番5号

(72) 発明者 高瀬 俊明

茨城県猿島郡総和町大字北利根7番地 日

本バイリーン株式会社内

(72) 発明者 田中 政尚

茨城県猿島郡総和町大字北利根7番地 日

本バイリーン株式会社内

Fターム(参考) 4L047 AA14 AA27 AB02 AB07 AB08

BA08 BB01 BB09 CB10 CC12

4L055 AF15 AF16 AF17 BE20 EA07

EA16 EA32 FA13 GA01 GA39

GA50

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 不織布及びリチウムイオン二次電池用セパレータ

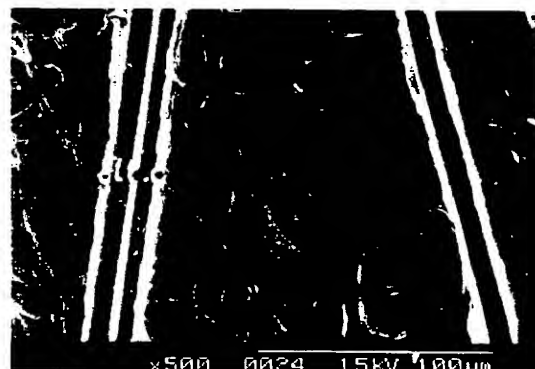
## (57) 【要約】

【課題】極細繊維を含む機械的強度の優れる不織布を提供すること、及び機械的強度及びシャットダウン性能の優れるリチウムイオン二次電池用セパレータを提供すること。

【解決手段】本発明の不織布は、繊維径が4  $\mu$ m以下、かつ2種類の樹脂成分からなる極細繊維を主体とする不織布であり、前記極細繊維のより低い融点を有する低融点樹脂成分の極細繊維全体に対する質量百分率が75%を超え、95%以下であり、しかも前記低融点樹脂成分が融着している。前記低融点樹脂成分がポリエチレン系樹脂からなり、前記低融点樹脂成分よりも融点の高い高融点樹脂成分がポリプロピレン系樹脂又はポリメチルペンテン系樹脂からなるのが好ましい。本発明のリチウムイオン二次電池用セパレータは前記不織布からなる。

【選択図】

図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

繊維径が4  $\mu\text{m}$ 以下、かつ2種類の樹脂成分からなる極細繊維を主体とする不織布であり、前記極細繊維のより低い融点を有する低融点樹脂成分の極細繊維全体に対する質量百分率が75%を超え、95%以下であり、しかも前記低融点樹脂成分が融着していることを特徴とする不織布。

## 【請求項2】

極細繊維が実質的にフィブリル化していないことを特徴とする、請求項1記載の不織布。

## 【請求項3】

極細繊維がポリオレフィン系樹脂のみからなることを特徴とする、請求項1又は請求項2に記載の不織布。 10

## 【請求項4】

低融点樹脂成分がポリエチレン系樹脂からなり、前記低融点樹脂成分よりも融点の高い高融点樹脂成分がポリプロピレン系樹脂又はポリメチルペンテン系樹脂からなることを特徴とする、請求項1～請求項3のいずれかに記載の不織布。

## 【請求項5】

少なくとも一方向における引張り強度が50N/5cm幅以上であることを特徴とする、請求項1～請求項4のいずれかに記載の不織布。

## 【請求項6】

請求項1～請求項5のいずれかに記載の不織布からなることを特徴とする、リチウムイオン二次電池用セパレータ。 20

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は不織布及びリチウムイオン二次電池用セパレータに関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

不織布はその多孔性、分離性、ろ過性、保形性、伸縮性、隠蔽性など、各種性能を有するものであるため、各種用途に適用されている。

## 【0003】

例えば、本願出願人は、融点が166℃以上の高融点ポリプロピレンとこの高融点ポリプロピレンよりも低融点のポリマーとを含み、低融点ポリマーが繊維の少なくとも一部を構成する繊維径が5  $\mu\text{m}$ 以下の極細繊維を含む、地合いの優れた不織布を提案した（特開2000-160432号公報）。しかしながら、この不織布は十分な機械的強度を得にくいものであった。 30

## 【0004】

また、この不織布をリチウムイオン二次電池用のセパレータとして使用した場合、セパレータには、電気絶縁性、耐電解液性、及び厚さの薄いことが要求されると同時に、電池の外部短絡等により異常な大電流が流れたときに電池温度が著しく上昇して、可燃性ガスの発生や電池の破裂や発火を防ぐために、その熱によってセパレータの開孔を閉塞してイオン透過性を遮断する機能（シャットダウン機能）を兼ね備えている必要があるが、前記不織布はシャットダウン機能が不十分であるため、リチウムイオン二次電池用のセパレータとして使用することが困難であった。 40

## 【0005】

## 【特許文献1】

特開2000-160432号公報

## 【0006】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明は上述のような問題点を解決したもので、極細繊維を含む機械的強度の優れた不織布を提供すること、及び機械的強度及びシャットダウン性能の優れたリチウムイオン二次 50

電池用セパレータを提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明の不織布は、「繊維径が4  $\mu\text{m}$  以下、かつ2種類の樹脂成分からなる極細繊維を主体とする不織布であり、前記極細繊維のより低い融点を有する低融点樹脂成分の極細繊維全体に対する質量百分率が75%を超え、95%以下であり、しかも前記低融点樹脂成分が融着していることを特徴とする不織布」からなる。本発明の不織布は繊維径が4  $\mu\text{m}$  以下の極細繊維を主体としているため、薄くても地合いの優れる不織布であることができ、また、極細繊維における低融点樹脂成分の占める割合が高く、不織布中における極細繊維の含有量も多いため、前記低融点樹脂成分による融着により、優れた機械的強度を有する不織布であることができる。

10

【0008】

なお、この不織布をリチウムイオン二次電池用セパレータとして使用した場合、過電流による異常な発熱があったとしても、低融点樹脂成分が溶け出して繊維間の微孔を閉塞することができ、しかも低融点樹脂成分よりも融点の高い高融点樹脂成分によって不織布形状を保持することができるため、シャットダウン機能と形状保持性の両方を兼ね備えている。

【0009】

前記極細繊維が実質的にフィブリル化していないと、地合いの優れる薄い不織布であることができる。なお、リチウムイオン二次電池用セパレータとして使用した場合には、薄くても短絡が発生しずらく、また電解液を均一に分布させ、保持することができる。

20

【0010】

前記極細繊維がポリオレフィン系樹脂のみからなると、耐薬品性に優れているため、各種用途に適用することができる不織布である。例えば、リチウムイオン二次電池用セパレータとして使用したとしても、電解液によって浸食されないため、長期間分離作用を奏することができる。

【0011】

低融点樹脂成分がポリエチレン系樹脂からなり、前記低融点樹脂成分よりも融点の高い高融点樹脂成分がポリプロピレン系樹脂又はポリメチルペンテン系樹脂からなると、比較的低温で融着することができるため、エネルギー的に有利である。なお、リチウムイオン二次電池用セパレータとして使用した場合には、過電流による異常な発熱があったとしても、比較的低温でポリエチレン系樹脂が溶け出して繊維間の微孔を閉塞することができるため、シャットダウン機能が優れている。

30

【0012】

本発明の不織布は、繊維径が4  $\mu\text{m}$  以下の極細繊維を主体としているにもかかわらず、少なくとも一方向における引張り強度が50 N/5 cm幅以上の機械的強度の優れるものであるのが好ましい。

【0013】

本発明のリチウムイオン二次電池用セパレータは上記不織布からなるため、シャットダウン機能と形状保持性の両方を兼ね備えたものである。

40

【0014】

【発明の実施の形態】

本発明の不織布を構成する繊維は、薄くても地合いが優れているように、繊維径が4  $\mu\text{m}$  以下の極細繊維を主体としている。極細繊維の繊維径が4  $\mu\text{m}$  を超えると、薄く地合いの優れる不織布であることが困難になるため、好ましくは3  $\mu\text{m}$  以下、より好ましくは2  $\mu\text{m}$  以下の極細繊維を主体としている。なお、極細繊維の繊維径の下限は不織布の適用用途に適合する機械的強度を有すれば良く、特に限定するものではない。

【0015】

本発明における「繊維径」は、繊維の横断面形状が円形である場合にはその直径をいい、繊維の横断面形状が非円形である場合には、同じ断面積を有する円の直径を繊維径とする

50

## 【0016】

この極細繊維は均一な孔径を形成できるように、極細繊維間の繊維径はほぼ同じであるのが好ましい。つまり、極細繊維の繊維径分布の標準偏差値( $\sigma$ )を、極細繊維の平均繊維径( $d$ )で除した値( $\sigma/d$ )が0.2以下(好ましくは0.18以下)であるのが好ましい。なお、全ての極細繊維の繊維径が同じである場合には標準偏差値( $\sigma$ )が0になるため、前記値( $\sigma/d$ )の下限値は0である。この「平均繊維径( $d$ )」は、不織布の電子顕微鏡写真を撮影し、この電子顕微鏡写真における100本以上( $n$ 本)の極細繊維の繊維径を計測し、その計測した繊維径を平均した値をいう。また、極細繊維の「標準偏差値( $\sigma$ )」は、計測した繊維径( $x$ )をもとに次の式から算出した値をいう。

$$\text{標準偏差} = \{ (n \sum x^2 - (\sum x)^2) / n(n-1) \}^{1/2}$$

ここで $n$ は測定した極細繊維の本数を意味し、 $x$ はそれぞれの極細繊維の繊維径を意味する。

10

## 【0017】

なお、極細繊維群が2つ以上存在する場合には、各々の極細繊維群について、上記関係が成立するのが好ましい。

## 【0018】

また、極細繊維は均一な孔径を有する不織布を形成できるように、個々の極細繊維は繊維軸方向において、実質的に同じ直径を有しているのが好ましい。

## 【0019】

このような極細繊維間の繊維径がほぼ同じである極細繊維、或いは繊維軸方向において実質的に同じ直径を有している個々の極細繊維は、例えば、紡糸口金部で海成分中に口金規制して島成分を押し出して複合する複合紡糸法で得た海島型繊維の海成分を除去して島成分を残留させて形成することができ、なお、一般的に混合紡糸法といわれる、島成分を構成する樹脂と海成分を構成する樹脂とを混合した後に紡糸する方法によって得た海島型繊維の海成分を除去する方法や、メルトブロー法によっては、極細繊維間の繊維径がほぼ同じ繊維径を有する極細繊維や繊維軸方向において実質的に同じ直径を有している個々の極細繊維を得ることは困難である。

20

## 【0020】

本発明の極細繊維は融点の異なる2種類の樹脂成分からなることによって、より低い融点を有する低融点樹脂成分の融着と、低融点樹脂成分よりも融点の高い高融点樹脂成分による極細繊維の形態維持作用によって、優れた機械的強度を有する不織布であることができる。この低融点樹脂成分と高融点樹脂成分との融点差は、低融点樹脂成分による融着の際に作用させる熱によって高融点樹脂成分までも溶融させて不織布の機械的強度を低下させないように、10℃以上あるのが好ましく、20℃以上あるのがより好ましい。

30

## 【0021】

本発明における「融点」は示差走査熱量計を用い、昇温速度10℃/分で、室温から昇温して得られる融解吸熱曲線の極大値を与える温度をいう。なお、極大値が2つ以上ある場合には、最も高温の極大値を融点とする。

## 【0022】

本発明の極細繊維を構成する樹脂は特に限定されるものではないが、例えば、ポリオレフィン系樹脂、ポリアミド系樹脂、或いはポリエステル系樹脂から構成することができる。これらの中でも、極細繊維がポリオレフィン系樹脂のみからなると、耐薬品性に優れているため、各種用途に適用することができ、好適である。例えば、リチウムイオン二次電池用セパレータとして使用したとしても、電解液によって浸食されないため、長期間分離作用を奏することができる。

40

## 【0023】

この好適であるポリオレフィン系樹脂のみからなる極細繊維としては、例えば、高融点樹脂成分がポリプロピレン系樹脂(例えば、ポリプロピレン、プロピレン共重合体など)からなり、低融点樹脂成分がポリエチレン系樹脂(例えば、超高分子量ポリエチレン、高密

50

度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、エチレン共重合体など）からなる極細繊維、或いは高融点樹脂成分がポリメチルペンテン系樹脂（例えば、ポリメチルペンテン、メチルペンテン共重合体など）からなり、低融点樹脂成分がポリプロピレン系樹脂からなる極細繊維、或いは高融点樹脂成分が高密度ポリエチレン樹脂からなり、低融点樹脂成分が直鎖状低密度ポリエチレン樹脂からなる極細繊維を挙げることができる。これらの中でも、高融点樹脂成分がポリプロピレン系樹脂又はポリメチルペンテン系樹脂からなり、低融点樹脂成分がポリエチレン系樹脂からなる極細繊維は、比較的低温で融着することができるため、エネルギー的に有利であり、特に、リチウムイオン二次電池用セパレータとして使用した場合には、過電流による異常な発熱があったとしても、比較的低温でポリエチレン系樹脂が溶け出して繊維間の微孔を閉塞することができ、シャットダウン機能が優れているため好適な組み合わせである。

10

## 【0024】

このような低融点樹脂成分は融着できるように、また、リチウムイオン二次電池用セパレータとして使用した場合には、容易に溶け出して繊維間の微孔を閉塞できるように、極細繊維表面の少なくとも一部を占めているのが普通である。

## 【0025】

本発明の極細繊維においては、極細繊維のより低い融点を有する低融点樹脂成分の極細繊維全体に対する質量百分率が75%を超え、95%以下であることが重要である。75%以下だと、融着に関与できる樹脂成分量が少ないため不織布の機械的強度の向上が困難になる傾向があり、リチウムイオン二次電池用セパレータとして使用した場合には、発熱により溶融する樹脂成分量が少なく、繊維間の間隙孔を閉塞するのが困難になる傾向があるため、また95%を超えると、高融点樹脂成分量が少なくなりすぎて、不織布としての形状保持性を維持することが困難になる傾向があるためである。より好ましくは77%から93%であり、更に好ましくは79%から91%である。

20

## 【0026】

本発明の極細繊維は実質的にフィブリル化していないことが好ましい。地合いに優れ、より薄くすることができるためである。そのため、本発明の不織布はフィブリル化していない繊維のみから構成されているのが好ましい。特に、リチウムイオン二次電池用セパレータとして利用する場合には、薄くても短絡が発生しやすく、また電解液を均一に分布させ、保持することができるように、極細繊維は、実質的にフィブリル化していないことが好ましく、フィブリル化していない繊維のみから構成されているのが好ましい。

30

## 【0027】

この「実質的にフィブリル化していない」とは、複数の極細繊維が既に結合した極細繊維ではないことを意味し、例えば、一本の繊維から無数の繊維が枝分かれした状態の繊維（例えば、機械的に分割可能な分割性繊維をビーターなどによって叩解した繊維、パルプなど）や、複数の繊維が既に結合してネットワーク状態にある繊維（例えば、フラッシュ紡糸法により得られる繊維など）ではないことを意味する。

## 【0028】

本発明の極細繊維の横断面形状は、不織布の地合いを向上させることができるように、円形であるのが好ましい。また、極細繊維は不織布の地合いが優れているように、不織布中において、束の状態ではなく、分散した状態にあるのが好ましい。

40

## 【0029】

本発明の極細繊維は不織布の機械的強度に優れているように、延伸状態にあるのが好ましい。この「延伸状態」とは、紡糸工程とは別の延伸工程（例えば、延伸ねん糸機による延伸工程）により延伸されていることをいい、例えば、メルトブロー法のように溶融押し出した樹脂に対して熱風を吹き付けて繊維化した繊維は、紡糸工程と延伸工程が同じであるため、延伸状態にはない。また、海島型繊維から極細繊維を発生させる場合には、極細繊維を発生させた後に延伸工程を経る必要はなく、極細繊維を発生させる前に海島型繊維が延伸工程を経ていれば、極細繊維は延伸状態にある。

## 【0030】

50

このような極細繊維は含有量が多いことによって、融着力に優れ、優れた機械的強度を有する不織布であることができるように、極細繊維を主体（50mass%以上）としている。不織布構成繊維中、60mass%以上含有しているのが好ましく、70mass%以上含有しているのがより好ましく、80mass%以上含有しているのが更に好ましく、90mass%以上含有しているのが更に好ましく、100mass%極細繊維からなるのが最も好ましい。

#### 【0031】

このような本発明の極細繊維は、常法の複合紡糸法により海島型繊維を紡糸する際に、島成分を押し出す口金として、例えば、樹脂成分が芯鞘型、偏芯型、或いは海島型に配置できるものを使用したり、常法の複合紡糸法により海島型繊維を紡糸する際に、高融点樹脂成分と低融点樹脂成分を混合した樹脂を島成分を押し出す口金に供給して海島型繊維を紡糸し、海成分を除去することにより得ることができる。

10

#### 【0032】

本発明の不織布は上述のような極細繊維を主体とするものであるが、前記極細繊維の均一分散性を損なわない限り、極細繊維以外の繊維を含んでいることができる。極細繊維以外の繊維としては、例えば、（1）繊維径が4 $\mu$ mを超える太繊維、（2）繊維径が4 $\mu$ m以下であるものの1種類の樹脂成分のみからなる繊維、（3）繊維径が4 $\mu$ m以下であるものの3種類以上の樹脂成分からなる繊維、（4）繊維径が4 $\mu$ m以下で、2種類の樹脂成分からなるものの、低融点樹脂成分の極細繊維全体に対する質量百分率が75%以下の繊維、（5）繊維径が4 $\mu$ m以下で、2種類の樹脂成分からなるものの、低融点樹脂成分の極細繊維全体に対する質量百分率が95%を超え、100%未満の繊維、などを挙げることができる。

20

#### 【0033】

このような極細繊維以外の繊維を構成する樹脂も特に限定されるものではないが、極細繊維と同様の樹脂（例えば、ポリオレフィン系樹脂、ポリアミド系樹脂、或いはポリエステル系樹脂）から構成することができ、同様の理由で、ポリオレフィン系樹脂のみから構成されているのが好ましい。この好適であるポリオレフィン系樹脂も極細繊維と同様の樹脂を挙げることができ、比較的融点の低いポリエチレン系樹脂を含んでいるのが好ましい。

#### 【0034】

本発明の不織布構成繊維の繊維長は特に限定されるものではないが、繊維長が短いほど繊維の自由度が高く、均一に分散することができるため、繊維長は0.5～30mmであるのが好ましく、1～20mmであるのがより好ましい。また、切断された繊維であるのが好ましい。「繊維長」はJIS L 1015（化学繊維ステープル試験法）B法（補正ステープルダイヤグラム法）により得られる長さをいう。

30

#### 【0035】

本発明の不織布は上述のような極細繊維の低融点樹脂成分が融着していることによって、地合いが優れ、薄いにもかかわらず、優れた機械的強度を有するものである。このような融着は、例えば、ヤンキードライヤー、キャンドライヤー、熱風循環式ドライヤーなどを用い、低融点樹脂成分の軟化温度以上、かつ高融点樹脂成分の融点未満の温度を作用させて実施することができる。この「軟化温度」は、示差熱量計を用い、昇温速度10℃/分で室温から昇温して得られる融解吸熱曲線の開始点を与える温度をいう。

40

#### 【0036】

本発明の不織布は機械的強度に優れているように、少なくとも一方向における引張り強さが50N/5cm幅以上であるのが好ましく、60N/5cm幅以上であるのがより好ましく、75N/5cm幅以上であるのが更に好ましい。この引張り強さはどの方向における値でも良いが、一般的には不織布の長さ方向、つまり不織布の生産（流れ）方向が前記値を満たすのが好ましい。なお、「引張り強さ」は幅5cmに裁断した不織布サンプルを、引張り強さ試験機（オリエンテック製、テンシロンUTM-III-100）のチャック間（チャック間距離：10cm）に固定し、引張り速度300mm/minで不織布サンプルを長さ方向に引張り、不織布サンプルを破断するために要する力をいう。

50



## 【0037】

本発明の不織布は前述のような極細繊維を主体としていることによって、厚さの薄いものであることができる。より具体的には、厚さが $3\mu\text{m}$ ～ $100\mu\text{m}$ であることができる。特に、不織布をリチウムイオン二次電池用のセパレータとして使用する場合には、 $4\mu\text{m}$ ～ $60\mu\text{m}$ であるのが好ましい。なお、この「厚さ」はJIS B 7502:1994に規定されている外側マイクロメーター（ $0\sim 25\text{mm}$ ）により測定した厚さをいう。

## 【0038】

本発明の不織布の目付は特に限定するものではないが、前述のような極細繊維を含んでいることによって、低い目付でも地合いの優れるものであることができる。より具体的には、目付は $4\text{g}/\text{m}^2\sim 60\text{g}/\text{m}^2$ であることができる。この「目付」はJIS P 8124（紙及び板紙—坪量測定法）に規定されている方法に基づいて得られる坪量を意味する。

## 【0039】

本発明の不織布は地合いが優れているが、不織布の地合いの指標として、「地合指数」を挙げることができる。この地合指数の値が $0.15$ 以内であると地合いが優れている。より好ましい地合指数は $0.10$ 以下である。この「地合指数」は特開2001-50902号公報に開示されている方法により得られる値をいう。つまり、次のようにして得られる値をいう。

（1）光源から不織布に対して光を照射し、照射された光のうち、不織布の所定領域において反射された反射光を受光素子によって受光して輝度情報を取得する。

（2）不織布の所定領域を画像サイズ $3\text{mm}$ 角、 $6\text{mm}$ 角、 $12\text{mm}$ 角、 $24\text{mm}$ 角に等分割して、4つの分割パターンを取得する。

（3）得られた各分割パターン毎に等分割された各区画の輝度値を輝度情報に基づいて算出する。

（4）各区画の輝度値に基づいて、各分割パターン毎の輝度平均（ $X$ ）を算出する。

（5）各分割パターン毎の標準偏差（ $\sigma$ ）を求める。

（6）各分割パターン毎の変動係数（ $CV$ ）を次の式により算出する。

$$\text{変動係数}(CV) = (\sigma / X) \times 100$$

ここで、 $\sigma$ は各分割パターン毎の標準偏差を示し、 $X$ は各分割パターン毎の輝度平均を示す。

（7）各画像サイズの対数を $X$ 座標、当該画像サイズに対応する変動係数を $Y$ 座標とした結果得られる座標群を、最小二乗法により一次直線に回帰させ、その傾きを算出し、この傾きの絶対値を地合指数とする。

## 【0040】

本発明の不織布は実質的に繊維（特に極細繊維の低融点樹脂成分）の融着のみによって固定されているのが好ましい。このように繊維の融着のみによって固定されていることによって、地合いが優れているためである。例えば、融着以外に絡合によっても繊維同士が固定されていると、繊維同士を絡合させるための作用（例えば、水流などの流体流、ニードルなど）によって、不織布の表面から裏面への貫通孔が形成されて地合いが悪化する傾向があるが、融着のみによって固定されていると、繊維の配置が乱れないため地合いが優れている。

## 【0041】

なお、不織布を製造する際に繊維同士が絡むことがある。例えば、カード機により繊維ウエブを形成したり、湿式法により繊維ウエブを形成した場合には、繊維ウエブの形態をある程度保つことができるため、多かれ少なかれ繊維同士が絡合した状態にある。しかしながら、この絡合は不織布の地合いを乱すものではないため、実質的に絡合していないとみなすことができる。このように、「実質的に繊維の融着のみ」とは、繊維ウエブを形成した後における繊維同士の固定が融着のみによってなされていることをいう。この状態は別の見方をすれば、不織布を構成する繊維が、実質的に二次元的に配置した状態にある。

## 【0042】

10

20

30

40

50

本発明の不織布は一層構造からなるのが好ましい。一層構造からなることによって、不織布の厚さを薄くできるばかりでなく、不織布の製造を簡略化でき、安価に製造できるためである。なお、一層構造の不織布をリチウムイオン二次電池用のセパレータとして使用しても、十分な量の低融点樹脂成分が存在しているため、十分なシャットダウン性能を有する。

#### 【0043】

本発明の不織布は、厚さが薄いにもかかわらず、地合いが優れており、しかも機械的強度が優れているため、各種用途に適用することができ。例えば、リチウムイオン二次電池用セパレータ、リチウムポリマー電池用セパレータ又は支持体、アルカリ電池用セパレータ、電気二重層キャパシタ用セパレータ、ワイピング材、印刷用基材、脂取り紙、などに使用することができ。特に、リチウムイオン二次電池用セパレータ、リチウムポリマー電池用セパレータ又は支持体として使用した場合には、シャットダウン性能に優れている、という優れた効果を奏する。

#### 【0044】

このような本発明の不織布は、例えば、次のようにして製造することができる。

#### 【0045】

まず、前述のような極細繊維を用意する。必要により極細繊維以外の繊維も用意する。

#### 【0046】

次いで、用意した繊維（特に極細繊維）から繊維ウェブを形成する。この繊維ウェブの形成方法は特に限定するものではないが、乾式法（例えば、カード法、エアレイ法、スパンボンド法、メルトブロー法など）や湿式法により形成することができる。これらの中でも繊維（特に極細繊維）の均一分散性の優れた湿式法により形成するのが好ましい。この湿式法としては、従来公知の方法、例えば、水平長網方式、傾斜ワイヤー型短網方式、円網方式、又は長網・円網コンビネーション方式により形成できる。

#### 【0047】

次いで、この繊維ウェブを構成する極細繊維の低融点樹脂成分を融着して不織布を製造する。本発明の不織布は融着のみによって固定されているのが好ましい。このように融着のみによって固定すると、繊維の配置が乱れないため、地合いが優れた不織布を製造しやすいためである。

#### 【0048】

この繊維ウェブを構成する極細繊維の低融点樹脂成分の融着は、無圧下で行なっても良いし、加圧下で行なっても良いし、或は無圧下で低融点樹脂成分を溶融させた後に加圧（直ちに加圧するのが好ましい）しても良い。なお、加熱温度はいずれの場合も、低融点樹脂成分の軟化温度以上の温度、かつ高融点樹脂成分の融点未満の温度で行なうのが好ましい。また、加圧する場合の圧力は、必要な機械的強度を有する不織布を形成できる圧力であれば良く、特に限定するものではない。この圧力は実験を繰り返すことによって、適宜設定することができる。

#### 【0049】

本発明の不織布は例えば上述のようにして製造することができるが、地合指数が0.15以下である不織布は、不織布を構成する極細繊維としてフィブリル化していないものを使用したり、繊維長が1～20mm程度の短い極細繊維を使用したり、湿式法により繊維ウェブを形成したり、融着のみによって繊維同士を固定（絡合処理を施さない）するなど、これらを併用することによって製造することができる。

#### 【0050】

本発明の少なくとも一方向における引張り強さが50N/5cm幅以上である不織布は、繊維を抄き上げるネットの移動速度とスラリー流量とを調節して繊維の配向が一方向に近い状態としたり、融着の程度を高くしたり、繊維長を長くするなど、これらを併用することによって製造することができる。

#### 【0051】

以下、実施例によって本発明を具体的に説明するが、これらは本発明の範囲を限定するも

10

20

30

40

50

のではない。

【0052】

【実施例】

(実施例1)

ポリ－Ｌ－乳酸からなる海成分中に、ポリプロピレンと高密度ポリエチレンとが混合した状態にある島成分が25個存在する、複合紡糸法により得た海島型複合繊維（繊維：1.65  $d_{tex}$ 、切断繊維長：2mm）を用意した。

【0053】

次いで、この海島型複合繊維を、温度80℃、10mol%水酸化ナトリウム水溶液からなる浴中に30分間浸漬し、海島型繊維の海成分であるポリ－Ｌ－乳酸を除去して、高密度ポリエチレンが繊維表面の一部を占めるポリプロピレン－高密度ポリエチレン混在極細繊維（繊維径：2  $\mu m$ 、 $\rho/d$ ：0.083、高密度ポリエチレンの極細繊維全体に対する質量百分率：80%、ポリプロピレンの融点：172℃、高密度ポリエチレンの融点：135℃、切断繊維長2mm、フィブリル化していない、延伸状態、横断面形状：円形、繊維軸方向において実質的に同じ直径を有する）を得た。

【0054】

次いで、このポリプロピレン－高密度ポリエチレン混在極細繊維を100%用い、分散させたスラリーから湿式法（水平長網方式）により繊維ウェブを形成した。この繊維ウェブにおいてポリプロピレン－高密度ポリエチレン混在極細繊維は束の状態ではなく、分散した状態にあった。

【0055】

次いで、この繊維ウェブを温度128℃に設定された熱風循環式ドライヤーに供給して、乾燥及び前記ポリプロピレン－高密度ポリエチレン混在極細繊維の高密度ポリエチレン成分で融着させた後、温度60℃のロールプレス機で厚さを調整し、目付が109  $g/m^2$  で厚さ25  $\mu m$  の、実質的に一層構造からなり、繊維が実質的に二次元的に配置した不織布（長さ方向における引張り強度：60  $N/5cm$  幅、地合指数：0.06）を製造した。

【0056】

この不織布を温度135℃に設定された熱風オープン中で3分間放置した後、電子顕微鏡で観察したところ、繊維間の細孔が閉塞されていた（図1参照）。そのため、リチウムイオン二次電池用セパレータとして使用した場合にはシャットダウン機能が有効に働くことがわかった。

【0057】

(比較例1)

高密度ポリエチレンが繊維表面の一部を占めるポリプロピレン－高密度ポリエチレン混在極細繊維（繊維径：2  $\mu m$ 、 $\rho/d$ ：0.083、高密度ポリエチレンの極細繊維全体に対する質量百分率：65%、ポリプロピレンの融点：172℃、高密度ポリエチレンの融点：135℃、切断繊維長2mm、フィブリル化していない、延伸状態、横断面形状：円形、繊維軸方向において実質的に同じ直径を有する）を100%用いたこと以外は、実施例1と同様にして、目付が109  $g/m^2$  で厚さ25  $\mu m$  の、実質的に一層構造からなり、繊維が実質的に二次元的に配置した不織布（長さ方向における引張り強度：45  $N/5cm$  幅、地合指数：0.06）を製造した。

【0058】

この不織布を温度135℃に設定された熱風オープン中で3分間放置した後、電子顕微鏡で観察したところ、繊維間の細孔が閉塞されていない部分が残っていた（図2参照）。そのため、リチウムイオン二次電池用セパレータとして使用した場合にはシャットダウン機能が弱いことがわかった。

【0059】

(比較例2)

高密度ポリエチレン極細繊維（繊維径：2  $\mu m$ 、 $\rho/d$ ：0.083、高密度ポリエチレンの極細繊維全体に対する質量百分率：100%、高密度ポリエチレンの融点：135℃

10

20

30

40

50

、切断繊維長 2 mm、フィブリル化していない、延伸状態、横断面形状：円形、繊維軸方向において実質的に同じ直径を有する)を 100%用いたこと以外は、実施例 1 と同様に、目付が  $10\text{ g/m}^2$  で厚さ  $25\text{ }\mu\text{m}$  の、実質的に一層構造からなり、繊維が実質的に二次元的に配置した不織布（長さ方向における引張り強度： $75\text{ N/5 cm}$  幅、地合指数：0.06）を製造した。

【0060】

この不織布を、温度  $135^\circ\text{C}$  に設定された熱風オープン中で 3 分間放置したところ、収縮してしまい、不織布形態を保持できないものであった。

【0061】

（比較例 3）

目付が  $10\text{ g/m}^2$  で厚さ  $25\text{ }\mu\text{m}$  の、実質的に一層構造からなる、ポリエチレン製メルトブロー不織布（長さ方向における引張り強度： $15\text{ N/5 cm}$  幅、地合指数：1.2）を製造した。

【0062】

この不織布を、温度  $135^\circ\text{C}$  に設定された熱風オープン中で 3 分間放置したところ、収縮してしまい、不織布形態を保持できないものであった。また、強度が弱く、電池構成時の張力には耐え難いものであり、切断などによるショートを引き起こす危険があるものであった。

【0063】

【発明の効果】

本発明の不織布は薄くても地合いの均一な不織布であることができ、また、優れた機械的強度を有する不織布である。

【0064】

本発明のリチウムイオン二次電池用セパレータは、シャットダウン機能と形状保持性の両方を兼ね備えている。

【図面の簡単な説明】

【図 1】実施例 1 の不織布を温度  $135^\circ\text{C}$  に設定された熱風オープン中で 3 分間放置した後の電子顕微鏡写真

【図 2】比較例 1 の不織布を温度  $135^\circ\text{C}$  に設定された熱風オープン中で 3 分間放置した後の電子顕微鏡写真

10

20

30

【図 1】



【図 2】



---

フロントページの続き(51)Int. Cl.<sup>7</sup>

F I

テーマコード (参考)

H 0 1 M 10/40

Σ

Fターム(参考) 5H021 BB11 CC01 CC02 EE04 HH01 HH03 HH06  
5H029 AJ11 AJ12 CJ02 CJ05 DJ15 EJ12 HJ00 HJ01 HJ05